

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-505650

(43) 公表日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 101/12	L T B	7242-4 J	
C 0 8 G 59/20	N H N	8830-4 J	
65/32	N Q J	9272-4 J	
		7924-5 E	H 0 1 G 9/02 3 1 1
		9375-5 E	9/00 3 0 1 D
	審査請求 未請求	予備審査請求 有	(全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-515399	(71) 出願人	アーサー・ディー・リトル・インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)12月21日		アメリカ合衆国マサチューセッツ州02140、
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)6月23日		ケンブリッジ、エイコーン・パーク、ワン
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 1 2 4 5 8	(72) 発明者	フォウチュークス、デニス・ジー
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 1 4 8 2 8		アメリカ合衆国マサチューセッツ州01720、
(87) 国際公開日	平成6年(1994)7月7日		アクトン、アーリングトン・ストリート
(31) 優先権主張番号	0 7 / 9 9 6 , 1 0 1		359
(32) 優先日	1992年12月23日	(72) 発明者	マッスッコ、アーサー・エイ
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州01760、
(31) 優先権主張番号	0 8 / 0 7 6 , 0 0 5		ナティク、タマラック・ロード20
(32) 優先日	1993年6月9日	(74) 代理人	弁理士 竹内 澄夫 (外1名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性重合体および電解質の添加剤

## (57) 【要約】

本化合物は電解質内で使用されるもの、 $y$ 個の炭素原子と $z$ 個のヘテロ原子、 $x$ 、を保つ環状および複素環式の物質から成るグループから選ばれた反復ユニットから成る。ここで、 $y$ は4、5または6、 $Z$ は0、1または2である。ヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれる。反復ユニット、さらに、式  $(CHR_1)_O (CHR_1CHR_1O)_Y$  で表される、4個から6個のペンダントグループによって置換される。ただし、ペンダントグループの大部分には少なくとも2個のOが含まれており、さらに、 $m$ は0または1、 $n$ は0から25の範囲にあり、それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、 $R_1$ はH、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYをもつグループより選ばれ、Yは他のYと同じでも異なってもよく、Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基である。これら化合物から用意されるのは、電解質、可塑作用剤およびマクロイオンである。

## 【特許請求の範囲】

1. 電解質に用いられる化合物で、次の成分から構成されるもの：

1 から10個の反復ユニット、 $C_zX_n$  から成る環状または多環の骨格基質で、上記の反復ユニットは  $y$  個の炭素原子と  $z$  個のヘテロ原子、 $X$  から成り、 $y$  の値は4、5、または6、 $z$  の値は0、1、または2であって、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、

上記の反復ユニット、 $C_zX_n$  はさらに、式  $(CHR_1)_mO(CHR_1CHR_1O)_nY$  で表される、4 個から6 個のペンダントグループによって置換されるが、上記のペンダントグループはその大部分に少なくとも2 個のOが含まれるように選ばれ、さらに、

$m$  は0 または1、

$n$  は0 から25の範囲にあり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、上記の $R_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1 個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれるもの。

2 請求項1の化合物で、上記の重合可能な官能基が、

エポキシ、アルケニル、ハロシリル、イソシアン酸塩、アクリル、メタクリル酸塩、シンナマート、フマラート、およびマレイン酸から成るグループより選ばれるもの。

3. 請求項1の化合物で、上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、アルキル、アルキルニトリル、リン酸エステル、ホスフィン酸エステル、および飽和エステルから成るグループより選ばれるもの。

4. 請求項1の化合物で、上記の複素環式骨格基質が、環状エーテル、環状チオエーテル、ジオキサン、トリオキサン、ジチアン、およびトリチアンから成るグループより選ばれるもの。

5. 請求項1の化合物で、上記のイオン物質が、アルカリ金属とアルカリ土類ア

ルコキシド、カルボキシル酸アルキルとスルホン酸アルキル、およびカルボキシル酸ハロアルキルとスルホン酸ハロアルキルから成るグループより選ばれるもの。

6. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの少なくとも一つのYが、重合化に際して固体重合体を形成するような、重合化可能な官能基を持つもの。

7. 請求項1の化合物で、上記ペンダントグループが、一つのペンダントグループの少なくとも一つのYが重合可能な官能基を含み、もう一つのペンダントグループの少なくとも一つのYが可塑作用剤を含み、さらに別のペ

ンダントグループの少なくとも一つのYがイオン物質を持つように、選択されたもの。

8. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの少なくとも一つのYが可塑作用剤を含み、それによって上記の化合物が可塑化特性を発揮するもの。

9. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの少なくとも一つのYがイオン物質を含み、それによって上記の化合物がマクロイオンとして機能するもの。

10. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および 請求項6の化合物の重合化によって形成された重合物。

11. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

請求項7の化合物の重合化によって形成された重合物。

12. 請求項10の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

請求項1の上記の化合物から成る可塑剤で、上記のペンダントグループのそれぞれのYが可塑作用剤であるもの。

13. 請求項11の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

請求項1の上記の化合物から成る可塑剤で、上記のペンダントグループのそれぞれのYが可塑作用剤であるもの。

14. 電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；請求項1の化合物；および

非プロトン性溶剤またはその混合物で、その溶剤が上記陽イオンを可溶化できるもの。

15. 電解質で、次の成分を含むもの：

請求項11の化合物から成るマクロイオン；および

非プロトン性溶剤またはその混合物で、その溶剤が上記マクロイオンを可溶化できるもの。

16. 電解質内で用いられる、官能化されアルコキシ化された炭水化物で、次の成分を含むもの：

ペントースとヘキソースの単糖類およびオリゴ糖類から成り、単糖ユニット当たり1個から5個の水酸グループを持つグループから選ばれた炭水化物で；

上記の水酸グループに、単糖ユニット当たり4個から150個のアルコキシグループがエーテル結合を通して接続されたもので；さらに、

上記の炭水化物の、各々の終端アルコキシ置換水酸グループが、重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれた官能基、Y、と共に官能化されるもの。

17. 請求項16の炭水化物で、上記の重合可能な官能性が、エポキシ、アルケニル、イソシアン酸塩、ハロシリル、アクリル、メタクリル酸塩、シンナマート、フマラート、およびマレイン酸から成るグループより選ばれるもの。

18. 請求項16の炭水化物で、上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、アルキル、アルキルニトリル、リン酸エステル、ホスフィン酸エステル、および飽和エステルから成るグループより選ばれるもの。

19. 請求項16の炭水化物で、上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシ酸アルキルとスルホン酸アルキル、およびカルボキシ酸ハロアルキルとスルホン酸ハロアルキルから成るグループより選ばれるもの。

20. 請求項16の炭水化物で、アルコキシ置換水酸グループのYの少なくとも一

つが、重合化に際して固体重合体が形成されるような、重合化可能な官能基を含むもの。

21. 請求項16の炭水化物で、上記アルコキシド置換水酸グループが、一つのアルコキシド置換水酸グループの少なくとも一つのYが重合可能な官能基を含み、もう一つのアルコキシド置換水酸グループの少なくとも一つのYが可塑作用剤を含み、さらに別のアルコキシド置換水酸グループの少なくとも一つのYがイオン物質を持つよ

うに、官能化されたもの。

22. 請求項16の炭水化物で、アルコキシド置換水酸グループの少なくとも一つのYが可塑作用剤を含み、それによって上記の炭水化物が可塑化特性を発揮するもの。

23. 請求項16の炭水化物で、アルコキシド置換水酸グループの少なくとも一つのYがイオン物質を含み、それによって上記の炭水化物がマクロイオンとして機能するもの。

24. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン  
；および

請求項20の炭水化物から構成される重合体。

25. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン  
；および

請求項21の炭水化物から構成される重合体。

26. 請求項24の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

請求項16の炭水化物から成る上記の可塑剤で、上記のアルコキシド置換水酸グループのそれぞれのYが可塑作用剤であるもの。

27. 請求項25の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

請求項16の炭水化物から成る上記の可塑剤で、上

記のアルコキシド置換水酸グループのそれぞれのYが可塑作用剤であるもの。

28. 電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン  
；請求項16の化合物；および

非プロトン性溶剤またはその混合物で、その溶剤が上記陽イオンを可溶化で  
きるもの。

29. 電解質で、次の成分を含むもの：

請求項23の化合物から成るマクロイオン；および

非プロトン性溶剤またはその混合物で、その溶剤が上記マクロイオンを可溶  
化できるもの。

30. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン  
；1から20個の反復ユニット、 $C_iX_j$ 、を持つ線状骨格基質から成る化合物によ  
って構成される重合体で、上記の反復ユニットは、i個の炭素原子とj個のヘテ  
ロ原子、X、を持つ飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質から選ば  
れ、iの値は1から6、jの値は0から3の範囲にあり、上記のヘテロ原子はO  
、S、Nから成るグループより選ばれたもの；

上記の反復ユニット、 $C_iX_j$ 、はさらに、式  $(CHR_i)_mQ(CHR_iCH$   
 $R_iQ)_n$  で表される、1個から6個のペンダントグループによって置換され、  
上記ペンダントグ

ループの大部分には少なくとも2個のQが含まれるように選択されるもので；

mは0または1、

nは0から25の範囲にあり、

QはO、S、 $NR_i$ から成るグループより選ばれた、アルカリ金属溶媒物質  
であり、

それぞれの $R_i$ は他の $R_i$ と同じでも異なってもよく、 $R_i$ は、H、アル  
キル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグ  
ループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基であって、一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基であり、もう一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基以外の官能基であるもの。

31. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；

1 から10個の反復ユニット、 $C_aX_b$ 、を持つ骨格基質から成る化合物によって構成される重合体で、この反復ユニットは、飽和および不飽和の環状および複素環式物質と線状飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニ

ル物質で、a 個の炭素原子とb 個のヘテロ原子、X、を持ち、a の値は1 から8、b の値は0 から4 の範囲にあるようなグループから選ばれたもので、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、少なくとも一つの反復ユニットは環状物質を含むもの；

反復ユニット、 $C_aX_b$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_mQ(CHR_1CHR_1Q)$ 、Yで表される、1 個から6 個のペンダントグループによって置換され、上記ペンダントグループの大部分には少なくとも2 個のQが含まれるもので；

mは0または1、

nは0から25の範囲にあり、

QはO、S、 $NR_1$ から成るグループより選ばれた、アルカリ金属溶媒物質であり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、この $R_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1 個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、このYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基であって、一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基であ

るもの。

32. 請求項30または31の電解質で、上記の重合可能な官能基が、エポキシ、アルケニル、ハロシリル、イソシ

アン酸塩、アクリル、メタクリル酸塩、シンナマート、フマラーテ、およびマレイン酸から成るグループより選ばれるもの。

33. 請求項30または31の電解質で、上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、アルキル、アルキルニトリル、リン酸エステル、ホスフィン酸エステル、および飽和エステルから成るグループより選ばれるもの。

34. 請求項30または31の電解質で、上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸アルキルとスルホン酸アルキル、およびカルボキシル酸ハロアルキルとスルホン酸ハロアルキルから成るグループより選ばれるもの。

35. 請求項30または31の電解質で、上記化合物が複数のペンダントグループを含み、一つのペンダントグループの少なくとも一つのYが重合可能な官能基を含み、もう一つのペンダントグループの少なくとも一つのYが可塑作用剤を含み、さらに別のペンダントグループの少なくとも一つのYがイオン物質を持つもの。

36. 請求項10、11、14、24、25、28、30または31の電解質で、上記の陽イオンが、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ およびこれらの混合物から成るグループより選ばれるアルカリ金属塩から得られるもの。

37. 請求項10、11、14、24、25、28、30または31の電解質で、上記の溶媒化したアルカリ金属塩が、上記のペンダントグループを含み、その中のYがイオン物質から成るグループより選ばれるもの。

38. 請求項30または31の電解質で、さらに次のものを含むもの：

上記の化合物によって構成される可塑剤で、

その中で上記ペンダントグループのそれぞれのYが可塑作用剤であるもの。

39. 電気化学装置で、次のものを含むもの：



陰性電極；および

請求項10、11、12、13、14、15、24、25、26、27、2829、30または31のいずれかの上記の電解質によって、上記の陰性電極より分離された陽性電極。

40. 合成電極で、次のものを含むもの：

電気化学的に活性な物質：

オプションとして電子的に伝導性のある添加剤；および

請求項6、7、16または21のいずれかの化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## イオン伝導性重合体および電解質の添加剤

## 発明の背景

本発明は、電解質のセルと、電池、コンデンサー、燃料電池と表示器のようにそれから調製される電気化学装置のための、電解質溶剤および／または電解質添加剤に関するものである。またさらに、電解質のセルのための新しい電解質合成物にも関連している。

アルカリ金属ベースの電気化学装置が適切に働くためには、非プロトン性溶剤ベースの電解質を必要とする。これらの電解質は、陰極と陽極の材質双方に対して、電気化学的に安定していなければならない。電池のような装置においては、使用可能な電流を使用中に流出させるために、これらの電解質は伝導率の高いものでなければならない。

現在使われている液体非プロトン性電解質は、イオンの伝導率が低く電気化学的安定度が低いことが特徴である。後者の特徴のために、電解質の分解が起こる。分解による生成物はさらに、電極の表面に高抵抗の層を生成し（高度の界面インピーダンス）、電流密度と装置の有効なサイクル寿命をさらに制限する。これが、アルカリ金属ベースの電気化学装置テクノロジーの発展にとって、大きな障害となっている。

液体電解質に特有のこの難点を克服するために、電解質イオンと重合体鎖上の適切な位置の組み合わせによってイオンを可動にする、固体重合体電解質（SPE）物質が開発されてきた。これまでの技術では、重合体電解質は分子量の高いポリエーテル（PEO）を溶剤として用いてきた。しかし、PEOは周囲温度（20℃）で結晶体となり、伝導率に好ましくない影響を与える。

ジメトキシエタン、プロピレン、エチレン炭酸塩、アセトニトリル、などの可塑剤が重合体に添加されるゲル重合体も、また、溶剤として使われてきた。分子量が低いほど可塑剤の粘度も低くなり、重合体内の部分的な運動がより可能になり、その結果、溶液内のイオンの可動性を高める。可塑剤の添加によって、伝導率は可塑剤のみの伝導率に近付き、伝導率の温度依存性を弱める。ただし、これ

までの技術で用いられてきた可塑剤の大部分は、蒸気圧が高く、および／またはアルカリ金属に関して不安定であるために、アルカリ金属ベースの電池に使用不适当であった。これらの点に関しては、ゲル重合体は非プロトン性液体電解質システムと同様である。

現在使われている固体重合体電解質テクノロジーのもう一つの問題は、電解質層内での陰イオンの極性化である。陰イオンは使用中に移動し、それによって電解質内に充電勾配を生成する。陰イオンは非常にゆっくりとその元の位置に戻るために、長時間にわたってセルの極性

化が起こる。このため、陽イオンのみが可動で、陰イオンは重合体鎖に固定されているような、単イオン可動性固体重合体電解質の調製が試みられてきた。

米国特許No. 5, 098, 589 (Motogami et al.) に発表された電解質内に用いる固体重合体は、グリセリンから誘導され、平均分子量が1, 000から20, 000の有機化合物を架橋することで生成されるものである。この化合物は、ブロック共重合体アルコキシペンダントグループと、そこから派生した置換基アルコキシグループを含む。このペンダントグループは、活性水素または重合可能な官能基において成端する。有機化合物の架橋または重合化は、重合可能な官能基または活性水素の位置において行なわれる。室温での伝導率は、 $2.9-3.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の範囲内であった。

米国特許No. 4, 357, 401 (Andre et al.) は、ジアミノエチレンに基づき、ブロック共重合体エチレンとプロピレンオキシドペンダントグループを含む固体重合体電解質、いわゆる「線状星形重合体」を発表している。架橋は、ペンダント末端にある活性水素の位置を通して行なわれ、重合体物質の伝導率は、 $100^\circ\text{C}$ で  $1-40 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の範囲内であった。

米国特許No. 5, 059, 443は、油脂置換として用いる脂肪酸官能末端グループを含むところの、アルコキシ化されたグルコース誘導体を発表している。これらの誘導体

の電解質特性はいまだ明らかにされていない。

これまでのところ、使用可能な温度（できれば周囲温度）において、高いイオン伝導率、高い電気化学的安定性、および優れた機械的特性を示すような重合体電解質物質は存在していない。さらに、これまでの液体および固体重合体電解質では、特定の種類のイオンの可動性を促進することができなかった。これらの決定的なパラメータをコントロールすることができないために、既存のアルカリ金属電気化学装置に関するテクノロジーの、性能、安全性、サイクル寿命が大幅に制限されている。本発明は、これまでの技術に見られる上記の制限を克服するものである。

本発明の目的は、ゆえに、より優れた伝導性と電気化学的安定性を持ち、オプシオンとして自己可塑能力を持つような、固体重合体電解質を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、低い蒸気圧、高い伝導性と電気化学的安定性を持ち、様々な電解質と陽極陰極の材質に対して利用することのできる、より優れた可塑剤を提供することにある。

さらにまた、本発明の目的は、陽イオンの可動性が高く（陽イオン輸率が高い）陰イオンの可動性が低いような電解質を提供することにある。

#### 発明の要約

本発明によって、次のような化合物を電解質内で用いることができる。この化合物には、1から10個の反復ユニット、 $C_xX_z$ 、から成る環状または多環の骨格基質が含まれており、この反復ユニットは、 $y$ 個の炭素原子と $z$ 個のヘテロ原子、 $X$ 、を持つ環状および複素環式の物質（ $y$ の値は4、5、または6、 $z$ の値は0、1、または2）から成るグループから選ばれたものである。ヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれる。

反復ユニット、 $C_xX_z$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_mO(CHR_1CHR_1O)_n$ 、 $Y$ で表される、4個から6個のペンダントグループによって置換される。ただし、ペンダントグループの大部分には少なくとも2個のOが含まれており、さらに、

$m$ は0または1、

$n$  は0から25の範囲にあり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、 $R_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、さらに

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基である。イオン性物質には、アルカリ金属またはアルカリ土類元素からの陽イオンが含まれる。但し書きがない場合には、それぞ

れの $n$ の値は平均値である。

さらに、より優れた電解質特性を得るために、上記の化合物と以下に公開される化合物の形態は、コンパクトな骨格基質と、拡張されたペンダントグループ、すなわち「星形化合物」であるという特徴を持つ。ここで言う「星形化合物」とは、ペンダントグループを保持するための稠密な中心部を持つ化合物のことである。中心部は、環状、線状、あるいは環状と線状の反復ユニットの組み合わせでもよい。ペンダントグループは中心部から外部にむかって広がるため、化合物が星状に見える。化合物のこの形態は電解質成分としての性能に重要な役割を果たす。ペンダントグループの外に広がる枝状の配置は、鎖の可動性を増し、それによって化合物が結晶化する傾向を減少させる（ $T_g$ を減少させる）。

ここで言う「可塑作用剤」とは、非反応性で電気化学的に安定な官能基で、化合物の結晶化を促進しないものを指す。

ここで言う「アルカリ金属」とは、元素周期表のGroup Ia金属を指し、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムを含む。ここで言う「アルカリ土類金属」とは、元素周期表のGroup IIa金属を指し、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを含む。

この化合物は電解質塩と共に電解質の中で用いられ

る。電解質塩の陽イオンはペンダントグループの酸素によって溶媒和される。大部分のペンダントグループにとって陽イオンの溶解を行なうためには、1ペンダ

ントグループ当たり少なくとも2個の酸素が必要であることが観察されている。

また、本発明によって、単糖類およびオリゴ糖類のような、官能化されアルコキシ化された炭水化物を、電解質内で用いることができる。糖の半族moietyはペントースとヘキソースから成るグループより選ばれ、典型的には1個から5個の水酸グループを持つ。この水酸グループは、エーテル結合を通して接続された、総計4個から150個、望ましくは4個から60個のアルコキシグループによって置換される。このアルコキシグループは、水酸グループにおいて成端する。炭水化物のそれぞれの終端水酸グループは、そこで、官能基、Y、と共に官能化される。Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる。

ここで言う「炭水化物」とは、糖、糖アルコール、または脱水糖アルコールから成る化合物を指す。「糖アルコール」という語は通常の意味で使われる糖の還元生成物のことであり、アルデヒドまたはケトングループがアルコールに還元されたものである。

ここで言う「オリゴ糖」とは、加水分解によって2から10の単糖ユニットを生じる多糖類を指す。

また、本発明によって、溶媒化された陽イオンと、1から20個の反復ユニット、 $C_iX_j$ 、を持つ線状骨格基質から成る化合物によって構成される重合体を含むような、固体重合体電解質を得ることができる。この反復ユニットは、飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質で、 $i$  個の炭素原子と  $j$  個のヘテロ原子、X、を持つ ( $i$  の値は1から6、 $j$  の値は0から3の範囲) グループから選ばれるものである。ヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれる。

反復ユニット、 $C_iX_j$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_mQ(CHR_1CHR_1Q)_nY$  で表される、1個から6個のペンダントグループによって置換される。ただし、ペンダントグループの大部分には少なくとも2個のQが含まれるように選択が行なわれ、さらに、

$m$  は0または1、

$n$  は0から25の範囲にあり、

QはO、S、NR<sub>1</sub>から成るグループより選ばれた、Group IaまたはGroup I Iaの陽イオン溶媒物質であり、それぞれのR<sub>1</sub>は他のR<sub>1</sub>と同じでも異なってもよく、R<sub>1</sub>は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、さらに

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質

から成るグループより選ばれる官能基であって、少なくとも一つのYは重合化可能な官能基であり、少なくとも一つのYは重合化可能な官能基以外の官能基である。但し書きがない場合には、それぞれのnの値は平均値である。

この陽イオンは、Group IaまたはGroup IIaの元素から選ばれたもので一価陽イオンでも二価陽イオンでもよい。この陽イオンは、ペンダントグループの「Q」、すなわち酸素、窒素、または硫黄によって溶解化できるものでなければならない。上述のように、陽イオンの溶解化を達成するために、ペンダントグループの大部分には、少なくとも2個のQが含まれていなければならない。

また、本発明によって、溶媒化された陽イオンと、1から10個の反復ユニット、C<sub>a</sub>X<sub>b</sub>、を持つ骨格基質から成る化合物によって構成される重合体を含むような、固体重合体電解質を得ることができる。この反復ユニットは、飽和および不飽和の環状および複素環式物質、および、飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質で、a個の炭素原子とb個のヘテロ原子、X、を持つ（aの値は1から8、bの値は0から10の範囲）グループから選ばれたものである。ヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれる。少なくとも一つの反復ユニットは環状物質を含む。

反復ユニット、C<sub>a</sub>X<sub>b</sub>、はさらに、式 (CHR<sub>1</sub>)<sub>m</sub>Q (CHR<sub>1</sub>CHR<sub>1</sub>Q)<sub>n</sub> Yで表される、1個から6個のペンダントグループによって置換される。ただし、ペンダントグループの大部分には少なくとも2個のQが含まれており、さらに、

mは0または1、

$n$ は0から25の範囲にあり、

$Q$ はO、S、 $NR_1$ から成るグループより選ばれた、Group IaまたはGroup IIaの陽イオン溶媒物質であり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、 $R_1$ はH、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、さらに

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基であって、少なくとも一つのYは重合化可能な官能基である。但し書きがない場合には、それぞれの $n$ の値は平均値である。この陽イオンは、Group IaまたはGroup IIaの元素から選ばれたもので一価陽イオンでも二価陽イオンでもよい。

Yに対して特定の官能基を選択すると、上記の化合物から成る電解質に特定の望ましい特性を与えることができる。ここでは、ある化合物が重合可能な官能基を含むとき、その化合物を「モノマー」と呼ぶ。化合物に重合

可能な官能基が含まれていないときは、その化合物を「電解質添加剤」と呼ぶ。電解質添加剤には可塑剤と電解塩が含まれる。

ペンダントグループは重合可能な官能基によって官能化され、架橋または重合化の可能なモノマーを提供して、高いイオン性伝導率を持つ高分子量重合物を形成することができる。固体重合体電解質を形成するためには、化合物内で少なくとも一つのYが重合可能な官能基でなければならない。重合可能な官能基としては、エポキシ、イソシアン酸塩、アクリル、アルケニルなどのグループから選ぶことができる。アルカリ金属ベースの電気化学装置の安全性を高めるために、重合可能な官能基には活性水素を含まないものとする。

ペンダントグループは可塑作用剤によって官能化されることができる。あるモノマーがさらに可塑剤をも含むとき、これを「自己可塑」モノマーと呼ぶ。ここで言う「自己可塑」とは、部分的運動の増加を通して、機械的特性の改善や室温での結晶化の減少といった望ましい特性を重合体に与えるような、ペンダントグループを持つ重合体を指す。もしもある化合物がYグループとして可塑作用剤の



みを含む場合には、その化合物は可塑剤として機能する。本発明の可塑剤は、良好なイオン溶剤であり、典型的には非揮発性、非反応性の液体である。可塑作用剤には、トリアルキルシリル、アルキル、リン酸エ

ステル、ホスフィン酸エステル、または飽和エステルグループを用いることができる。

ペンダントグループはイオン物質によって官能化されることができる。イオン物質は、電解質物質として用いられるGroup IaまたはGroup IIaの元素の陽イオンを提供する。少なくとも一つのイオン物質を含み、あるいはイオン物質のみを含むような化合物はマクロイオンとなる。そのサイズが大きいため、陰イオンは効果的にその場所につなぎ止められ、主に陽イオンが可動となる。イオン物質には、アルカリ金属、アルコキシドまたはアルキルのアルカリ土類塩、またはハロアルキルカルボキシルまたは硫酸塩を用いることができる。

本発明によって、個々の化合物を調整して、電解質にユニークな特性を与えることができる。特に、本発明の化合物には一種類のみの官能基を含むことも、どのような組み合わせの複数の官能基を含むこともできる。例えば、重合可能でかつ可塑能力のある官能基を持つモノマーを、重合可能でかつイオン性の官能基を持つ化合物と共に重合化することができ、これによってこれら三種の官能基をすべて持つ重合体を作ることができる。重合体の全体的な組成は、さまざまに官能化されたモノマーの相対的特性を変更することによって、容易に調節することができる。

モノマーと電解質添加物の混合物はさらに、電解質組

成を調整するために使うことができる。重合化に際して、モノマーは重合化反応に参加して重合体を形成するが、重合可能な官能基を持たない電解質添加剤は反応に参加しない。その結果、重合体と電解質添加剤が密接に混合された合成物質ができる。電解質添加剤には、電解質の伝導性と機械的特性を向上させる可塑剤を使うこともできる。電解質添加剤には、電解質のために溶解可能な陽イオンとマクロ陰イオンを提供するマクロイオンを使うこともできる。

本発明の化合物はまた、一次および充電可能な液体電解質リチウム電池のような従来の電解質システムにおいて、可塑剤やマクロイオンのような電解質添加剤として使うこともできる。これらはまた、組成電極の調製のために使うこともできる。

上述の電解質は、電池、コンデンサー、燃料電池または表示器のような電気化学装置において、陰極および陽極として用いることもできる。

#### 図面の簡潔な説明

図面において：

図1は、0から5Vの範囲で本発明の電解質を使った、電気化学セルの環状ボルタモグラムを示す。

#### 発明の詳細な説明

本発明はここに説明されるような一定の種類 of 物質が、電解質内で用いられたときに、優れたイオン伝導性と熱的および電気化学的安定性を示すことを認めるものである。

本発明の化合物は、以下のような特色を共有している：コンパクトな骨格基質、電解質に望ましい特性を与える官能基と陽イオン溶解物質とを含む、拡張したペンダントグループ。本発明の化合物は、官能基の性質と相対的特性が容易に変えられるという意味で、高度に多目的である。これらの化合物は、固体重合体電解質の調製におけるモノマーとして、また可塑剤やマクロイオンのような電解質添加剤として、有益である。

本発明に用いられる化合物のコンパクトな骨格基質には、一般式、 $C_iX_j$ 、によって表される反復ユニットを用いることができる。この反復ユニットは、線状の飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質で、 $i$  個の炭素原子と  $j$  個のヘテロ原子を持つ（ $i$  の値は1から6、 $j$  の値は0から3の範囲）グループから選ばれるものである。ヘテロ原子、 $X$ 、はO、S、Nから成るグループより選ばれる。特に、この反復構造には、アルキレンイミン、ジアミノアルキル、エトキシやプロポキシのようなアルコキシグループ、またはそのチオ誘導体を用いることができる。

あるいは、コンパクトな骨格基質には、一般式、 $C_aX_b$ 、

、によって表される反復ユニットを用いることもできる。この反復ユニットは、飽和および不飽和の環状および複素環式物質、および、線状のアルキルおよびアルケニル物質で、 $a$  個の炭素原子と  $b$  個のヘテロ原子を持つ ( $a$  の値は 1 から 8、 $b$  の値は 0 から 4 の範囲) グループから選ばれたものである。ヘテロ原子は O、S、N から成るグループより選ばれる。少なくとも一つの反復ユニットは環状または複素環式物質を含む。特に、この反復構造には、シクロヘキシル、シクロペンチルのような環状アルキルグループや、環状エーテルまたはそのチオ誘導体 (フラニル、テトラヒドロフラニル、チオフェニル、ピラニル、テトラヒドロピラニル、ジオキサニル、トリオキサニルなど)、およびピロリジニル、ピペリジニルなどのような環状アミノグループを用いることができる。

特に望ましい化合物は、一般式、 $C_yX_z$ 、によって表される反復ユニットを持つものである。この反復ユニットは、 $y$  個の炭素原子と  $z$  個のヘテロ原子、X、を持つ環状および複素環式の物質 ( $y$  の値は 4、5、または 6、 $z$  の値は 0、1、または 2) から成るグループから選ばれたものである。ヘテロ原子は O、S、N から成るグループより選ばれる。この反復構造、 $C_yX_z$ 、には、シクロヘキシル、シクロペンチルのような環状アルキルグループや、環状エーテルまたはそのチオ誘導体 (フラニル、テトラ

ヒドロフラニル、チオフェニル、ピラニル、テトラヒドロピラニル、ジオキサニル、トリオキサニルなど)、およびピロリジニル、ピペリジニルなどのような環状アミノグループを用いることができる。

本発明において、電解質内で用いられる一定の種類の望ましい化合物は、環状形にある炭水化物から便利に調製することができる。炭水化物は複数のペンダント水酸グループを持っており、容易に本発明の拡張ペンダント鎖に転換することができる。電解質内で使われる、官能化されアルコキシル化された炭水化物には、ペントースとヘキソースから成り、1 個から 5 個の水酸グループを持つグループより選ばれた、単糖半族 moiety が含まれる。各々の単糖半族の水酸グループに

は、エーテル結合を通して、総計4個から150個、望ましくは4個から60個のアルコキシグループが接続されており、単糖半族のアルコキシド置換された水酸グループの各々は、官能基、Y、と共に官能化される。Yは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる。上記の単糖半族から成るオリゴ糖についても、可能性が考えられる。

適切な炭水化物には、誘導のためのさまざまなテンプレートを提供する、単糖とオリゴ糖が含まれる。5-メンバーまたは6-メンバーの環状単糖類（グルコース、フルクトース、ソルボース、マンノース、リボース、キシ

ロースなど）；二糖類（スクロース、マルトース、ラクトースなど）；三糖類（ラフィノースなど）が、特に望ましいテンプレートである。

本発明の化合物のペンダントグループは、酸素、硫黄、窒素のような、Group IaまたはGroup IIaの元素の陽イオンを溶解できるような元素を含む。このペンダントグループには、エトキシ、プロポキシなどのアルコキシグループとそのチオ派生物、またはアルキレンイミンが含まれる。このペンダントグループは、その側枝鎖によって、電解質陽イオンを溶解したり、重合化に際してネットワーク重合体形成を助けたりする。拡張するペンダントグループの鎖の長さは、また、マクロ陰イオンを電解質内につなぎ止めることによって、マクロ陰イオンの形成に貢献する。

重合可能な官能基の中には、アルケニルグループ、イソシアン酸塩、エポキシ、および不飽和カルボキシルグループが含まれる。このような重合可能な官能基には、次のようなものが含まれるが、それに限定されるわけではない：ビニルやアリルのようなアルケニルグループ；アクリル、メタクリル酸塩、シンナマート、フマラート、マレイン酸塩などのような不飽和カルボキシル化合物；メチルイソシアン酸塩などのようなイソシアン酸塩；ジメチルクロロシリルのようなハロシリルグループ。特に、重合可能な官能基は、 $-\text{CH}_2\text{CHOCH}_2-$ 、

$\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、および $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を含むことができる

。但し書きのない場合、架橋する官能基は重合化可能な官能基として用いることができ、その結果双方が、ネットワーク重合体の分子量を増加させる機能を果たす。重合化は、フォトイニシエーションや熱的および化学的イニシエーションなどの標準的な技術を用いて、実行することができる。

可塑剤の中には次のようなものが含まれるが、それに限定されるわけではない：トリアルキルシリル、アルキル、ニトリル、リン酸エステル、ホスフィン酸エステル、および飽和エステルグループ。特に、次のものが含まれる：トリメチルまたはトリエチルシリル；メチル、エチルなどのアルキルグループ；ジエチルホスファチル、ジフェニルフォスファチルなどのリン酸エステルグループ；ジフェニルホスフィナチル；アルキルニトリルおよびアセテート、イソブチル酸塩のような飽和アルキルエステル。特に、可塑剤には、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、および $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ が含まれる。一般的に言って、可塑剤には、非反応性で電気化学的に安定な官能基で、化合物の結晶化を引き起こさないものを含むことができる。

本発明の重要な実用例として、本発明の化合物と溶解可能な陽イオンを使って、電解質を調製することができる。このようなイオンは化合物のペンダントグループの

イオン性官能基として導入される。この例では、化合物はマクロイオンとして機能する。本発明のマクロイオンのなかで使用するのに適したイオン性官能基には、次のようなものが含まれるが、それに限定されるわけではない：アルコキシドのアルカリ金属およびアルカリ土類塩、カルボキシル酸アルキルおよびスルホン酸アルキル、およびカルボキシル酸ハロアルキルおよびスルホン酸ハロアルキル。

溶解可能な陽イオンの一部あるいは全部を、これまでの技術における溶解可能な電解塩として導入することも望ましい。本発明の電解質のなかで使用するのに適した溶解可能な電解塩には、次のようなものが含まれるが、それに限定されるわけではない： $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ （トリフレート）、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ （ビス（トリフルオルメタンス

ルホニル) イミドまたはTFSI)、 $(CF_3SO_2)_3C-$  (トリス (トリフルオルメタンスルホニル) メチドまたはTFSM)、 $CF_3CO_2-$ 、などの陰イオンに関連した、Group IaまたはGroup IIaの元素から選ばれた陽イオンを含む無機イオン塩。特に、リチウムイオンが望ましい陽イオンである。

可塑作用剤官能基を、それ自体重合化可能な官能基を含むようなペンダント鎖に合体させ、重合化を行なうことによって、その重合体は自己可塑性を持つようになる。これは特に望ましい現象である。なぜならば、この

重合体は、固体重合体電解質フィルムの特性を発揮しながら、室温においてペンダント鎖の高度の部分的運動を促すような、無定形で非結晶体の形態を保持するからである。その結果、従来の技術で用いられた液体可塑剤が必要でなくなる。

本発明の可塑剤と可溶性アルカリ金属マクロイオンは、従来の電解システムに組み入れることができる。このような電解質には炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメトキシエタン、およびスルホランが含まれるが、それに限定されるわけではない。本発明の可塑剤と可溶性マクロイオンが従来の電解システムに組み入れられると、その結果生じる電解質は、それぞれ、電気化学的特性が改善され、陰イオンの可動性が減少する。

合成電極は、電気化学的に活発な化合物、電気伝導体としての炭素、および本発明のモノマーによって、調製することができる。重合化に際して、電極活性物質と本発明のイオン伝導性固体重合体を含むような、固体合成物質が得られる。

#### 本発明の望ましい具体化

次の例によって本発明のその他の特徴と利点とを説明するが、特徴と利点とはこれらの例に制限されるものではない。

以下の例の開始物質はエトキシ化されたメチルグル

コシドである。これらの化合物についてCFTAの採用した名前は、それぞれ、メチルグルセス-10 [ " MG-10" ] とメチルグルセス-20 [ " MG-20" ] である。プロポキシ化された誘導体はそれぞれ、PPGメチルグルセス-10 [ " PPG-10" ] とPPGメチルグルセス-20 [ " PPG-20" ] と呼ばれる。

この物質はGlucamR (Amerchol Corp., Talmadge Rd., Edison, N J) として、商業的に入手可能である。GlucamRはエチレンオキシド (GlucamR-E) とプロピレンオキシド (GlucamR-P) の双方の誘導体として提供されており、1分子当たり平均10から20個のエトキシまたはプロポキシグループを持つ。

さまざまな分子量を持つ他のアルコキシル化されたグルコシドも、開始物質として用いることができる。必要とされるアルコキシル化された開始物質は、1モルのメチルグルコシドを、必要なモル量のアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドに反応させることによって、反応に使うことのできる4個のプライマリ水酸グループを持つような、エトキシル化されたメチルグルコシドを形成する。

また、さまざまな分子量を持つ他のアルコキシル化されたサッカリドも、開始物質として用いることができる。必要とされるアルコキシル化された開始物質は、1モルのサッカリドを、必要なモル量のアルキレンオキシ

ド、例えばエチレンオキシドに反応させることによって、エトキシル化されたサッカリドを形成する。この場合、反応に使うことのできるプライマリ水酸グループの数は、骨格基質上の水酸グループ置換の初期の度合によって変わってくる。

また、異なった構造を持つ他の骨格基質も、開始物質として用いることができる。必要とされるアルコキシル化された開始物質は、ペンダント水酸グループを含む選択された骨格基質1モルを、必要なモル量のアルキレンオキシドに反応させることによって、アルコキシル化された開始物質を形成する。この場合、反応に使うことのできるプライマリ水酸グループの数は、骨格基質による水酸グループ置換の初期の度合によって変わってくる。

例1-4は、可塑剤によって官能化された化合物を調製する方法を示す。

例1 アセチルエトキシル化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。MG-20 (50.0g, 0.048モル) のシクロヘキサン溶液と、酢酸ナトリウム (6.49g, 0.0791モル, Fisher Scientific) は、シクロヘキサンの還流温度 (80°C) まで加熱される。微量の水が、シクロヘキサンの共沸混合物としてシステムから除去され、受け器に集められる。還流によってもうそれ以上

水が除去されなくなったとき、無水酢酸 (19.94g, 0.196モル, Fisher Scientific) がフラスコの中の攪拌され

還流している混合物に、1時間以上かけてゆっくりと加えられ、その後フラスコは室温まで冷却される。約150mlの蒸留水をフラスコの内容物に加え、攪拌する。濃縮されたNaOH溶液を加えて、7.0以上までpHを増加させる。シクロヘキサン有機相を水相から分離する。それから、クロロホルムを150mlずつ使って、二度にわたって水相を抽出する。約55℃の回転フラッシュ蒸発器の中で、乾燥したクロロホルム抽出物を、それ以上溶剤が除去されなくなるまで濃縮することによって、この生成物を得る。アセチルエトキシ化されたメチルグルコシド (MG-20-ACETYL) の産出量は、46.45 g (理論上80%) である。名称が示しているように、グルコシド骨格基質当たり4個のアセチルグループの割合で官能化が起こる。

この製品は透明、淡黄色、粘性の液体で、匂いはない。この製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法を用いる。

例2 トリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。MG-20 (1003g, 0.981モル)、トリエチルアミン (479g, 4.73モル, Aldrich Chemical Co.)、およびテトラヒドロフラン (4000ml, THF) は、丸底フラスコの中で短時間攪拌されると、透明無色の溶液を形成し、反応フラスコ内にはわずかに正の圧力を持つアルゴンガスが保たれ

る。トリメチルクロロシラン (513.6g, 4.73モル, Aldrich Chemical Co.) は、THF (780ml) によって希釈される。反応混合物を攪拌しながら、トリメチルクロロシラン/THF溶液の3分の1 (500ml) を、ゆっくりと反応フラスコの内容物に加える。大量の白色の沈澱物 (トリエチルアミン塩化ヒドロ) が、ほとんど即座に反応混合物の中に形成される。それから、残り3分の2のトリメチルクロロシラン/THF溶液を、ゆっくりと反応フラスコの内容物に加えると、さらに沈澱物が形成される。この溶液の追加は、3時間15分以上かけて行なう。溶液追加の間に、フラスコの内容物の温度は、室温から約34℃に上昇する。さ



らにもう2時間撹拌を続け、フラスコを室温にまで冷却する。トリエチルアミン塩化ヒドロの沈澱物を、漉過によって除去する。この原生成品の溶液を、約35℃の回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮し、それから2000mlのヘキサンによって希釈する。撹拌の後、溶液を漉過して、トリエチルアミン塩化ヒドロをすべて除去する。このヘキサン溶液を、約45℃の回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮して、この製品を得る。トリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシド (MG-20-TMS<sub>4</sub>) の産出量は、1246 g (理論上96.6%) である。名称が示しているように、グルコシド骨格基質当たりトリメチルシリルグループ4個の割合である。

この製品は透明、淡黄色、油状の液体で、匂いはな

い。この製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法を用いる。

例3 テトラキス (ジエチルホスファチル) エトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。

乾燥したテトラヒドロフラン (250ml) 内のMG-20 (50.0g, 0.048モル) とトリエチルアミン (19.8g, 0.196モル, Aldrich Chemical Co.) を、アルゴンガス除去器、還流コンデンサー、温度計、追加漏斗、加熱マントル、および磁気撹拌器の付属した、1000ml入り三つ口丸底フラスコに入れて、そこに生じた溶液を撹拌する。THF (50ml) 内のジエチルクロロリン酸塩 (33.8g, 0.196モル, Aldrich Chemical Co.) を、撹拌されているフラスコの中の混合物に、1時間以上かけてゆっくりと加える。大量の白色の沈澱物 (トリエチルアミン塩化ヒドロ) が、ほとんど即座に反応混合物の中に形成される。溶液追加の間に、フラスコの内容物の温度は、室温から約34℃に上昇する。フラスコの内容物を、THFの還流温度まで4時間かけて加熱し、その後室温まで冷却する。フラスコの内容物を、5℃のアルゴン下で一晩保存する。

トリエチルアミン塩化ヒドロの沈澱物を、THF/製品の溶液から、吸引漉過によって除去する。この原生成品の溶液を、THFがもはや除去されなくなるまで、約35℃の回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮し、それから500

mlのヘキサン/エーテルによって希釈する。約2時間撹拌の後、溶液を漉過して

、トリエチルアミン塩化ヒドロをすべて除去し、無水硫酸マグネシウムの上で乾燥させ、基準アルミナカラムを通して濾過する。この溶液を、約45℃の回転フラッシュ蒸発器の中で、それ以上溶媒が除去されなくなるまで濃縮して、この製品を分離する。この製品は透明なオレンジ色の油である。テトラキス（ジエチルホスファチル）エトキシ化されたメチルグルコシド [MG-20-(P O<sub>3</sub>E t 2)<sub>4</sub>] の産出量は、83 g（理論上58%）である。

例4 テトラキス（ジフェニルホスフィナチル）エトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。

乾燥したテトラヒドロフラン（100ml）内の塩化ジフェニルホスフィン（37.1 g, 0.157モル, Aldrich Chemical Co.）とトリエチルアミン（18.2g, 0.179モル, Aldrich Chemical Co.）を、アルゴンガス除去器、還流コンデンサー、追加漏斗、加熱マントル、および磁気攪拌器の付属した、500ml入り三つ口丸底フラスコに入れて、そこに生じた溶液を攪拌する。THF（100ml）内のMG-10（19.3g, 0.0317モル）を、攪拌されているフラスコの中の混合物に、30分以上かけてゆっくりと加える。大量の白色の沈澱物（トリエチルアミン塩化ヒドロ）が、ほとんど即座に反応混合物の中に形成される。溶液

追加の間に、フラスコの内容物の温度は、室温から約34℃に上昇し、混合物の粘性が増大する。THF（100ml）をさらに加えて、混合物の粘度を減少させる。フラスコの内容物を、THFの還流温度まで5時間かけて加熱し、その後室温まで冷却する。フラスコの内容物を、5℃のアルゴン下で一晩保存する。

トリエチルアミン塩化ヒドロの沈澱物を、THF／製品の溶液から、吸引濾過によって除去する。この原生成品の溶液を、THFがもはや除去されなくなるまで、約35℃の回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮し、それから300mlのトルエンと40mlの塩化メチレンによって希釈する。溶液を無水硫酸マグネシウムの上で乾燥させ、濾過する。この溶液を、約45℃の回転フラッシュ蒸発器の中で、それ以上溶媒が除去されなくなるまで濃縮して、この製品を分離する。最後に、これを105℃の真空室の中で8時間加熱して、残余のトルエンを除去する。この製品は非常に粘度の高い、透明なコハク色の油である。テトラキス（ジフェニルホスフィ

ナチル) エトキシ化されたメチルグルコシド [MG-10( $\text{POPh}_2$ )] の産出量は、44.7g (理論上100%) である。

例5 この例は、イオン性スルホン酸塩誘導体の調製方法について説明する。

スルホプロピルエトキシ化されたメチルグルコシド塩ナトリウムは、本発明によって次のように調製され

る。MG-20 (49.4g, 0.048モル)、1,3-プロパンスルホン (27.5g, 0.225モル, Aldrich Chemical Co.)、およびN-メチルピロリドン (NMP) (50ml) の溶液を調製する。100mlのNMP内の水素化ナトリウム (5.40g, 0.225モル) を丸底フラスコに入れ、MG-20/1,3-プロパンスルホン/NMPの溶液を滴状追加によって導入する。この追加時に水素ガスの激しい沸騰が起こり、フラスコの内容物の温度は、室温から約38℃に上昇する。追加が完了した時点で、反応物を継続的に攪拌してゆるやかに温め、およそ55℃から70℃くらいまで数時間かけて加熱し、その後室温まで冷却する。日中にゆるやかに温め、一晩かけて冷却するという作業を、続く4日間にわたって行なう。それから、メチルト-ブチルエーテル (MTBE) (300ml) とメタノール (15ml) の溶液を急速に攪拌しているところに、この反応混合体をゆっくりと注ぎこむ。沈澱する製品を、熱い (55℃) MTBEと共に約45分間、ソックスレー円筒濾紙で抽出する。それから恒量が得られるまで (24時間)、60℃、30インチ水銀真空でこれを保持する。スルホプロピルエトキシ化されたメチルグルコシド塩ナトリウム (MG-20-Na) の産出量は、31.0g (理論上40.2%) である。グルコシド骨格基質当たり、スルホン酸ナトリウムグループは4個である。

この製品は褐色の粉末で、匂いはない。非常に吸湿性

が高く、大気に触れた瞬間に自然に水溶液を生成する。ほとんどの有機溶媒には不溶性、メタノールにはやや可溶性、NMPには可溶性、水には容易に溶解する。本製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法と薄層クロマトグラフ法を用いる。

ナトリウム塩は、従来のイオン交換法を用いてリチウム塩に転換される。

例6 この例は、重合可能な誘導体を調製し重合化する方法について説明する。アクリロイルエトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。

MG-20 (50.0g, 0.048モル) を乾燥した塩化メチレン (150ml) で希釈する。この溶液を、無水炭酸ナトリウム (30g, Fisher Scientific) と共に攪拌する。塩化メチレン (25ml) 内の塩化アクリロイル (16.1g, 0.205モル, Aldrich Chemical Co.) を、1時間以上かけて、滴状追加によって溶液に加える。フラスコの内容物はわずかに発熱し温くなる。一晩中攪拌を続ける。フラスコの内容物を、基準活性アルミナのカラム (Aldrich Chemical Co.) を通して固体を濾過し、製品溶液から酸性物質を除去する。約55℃の回転フラッシュ蒸発器の中で、本製品を濃縮する。アクリロイルエトキシ化されたメチルグルコシド (MG-20-ACR<sub>4</sub>) の産出量は、51g (理論上79%) である。グルコシド骨格基質当たり、アクリロイ

ルグループは4個である。この製品は透明、黄色、油状の液体で、かすかにアクリル様の匂いがする。本製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法を用いる。

この製品は、アクリロイルエトキシ化されたメチルグルコシドにフォトイニシエーター (0.1重量% Darocur<sup>®</sup>1173, EM Industries, Inc.) を追加し、製品とフォトイニシエーターの溶液を、0.010インチのギャップをつけた調節可能なフィルムキャストイングナイフによって、ガラス上で0.005インチのフィルムにキャストイングし、まだ濡れているフィルムを強度のUV光線 (Fusion Systems Hバルブ) に約0.2秒露出することによって、硬質、透明、固体の重合体フィルムに変換することができる。

例7 この例は、重合可能なグループと可塑性を持つグループを持つ二重に官能化された誘導体を、調製し重合化する方法について説明する。グルコシド当たり平均約2個の重合可能なグループを持ち、アクリロイルエトキシ化されトリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製される。

MG-20 (250.0g, 0.245モル)、トリエチルアミン (204.5ml, Aldrich Chemical Co.)、ヒドロキノン (0.050g, Anachemia)、および乾燥したTHF (1500ml)の溶液を作る。THF (150ml)内の塩化アクリロイル (38.4

g, 0.489モル, Aldrich Chemical Co.)を、滴状追加により、1.5時間以上かけて、攪拌された溶液に加える。大量の白色の沈澱物 (トリエチルアミン塩化ヒドロ)が、ほとんど即座に反応混合物の中に形成される。THF (250ml)によって希釈したトリメチルクロロシラン (106.2g, 0.98モル, Aldrich Chemical Co.)を、滴状追加により、3.3時間以上かけて、攪拌されている溶液に加えると、さらに沈澱物が生じる。さらに1.5時間攪拌を続け、フラスコを室温にまで冷却する。濾過によって、トリエチルアミン塩化ヒドロの沈澱物を除去する。この原生成品の溶液を、約35°Cの回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮する。この製品が濃縮される際に、残っていたトリエチルアミン塩化ヒドロがいくらか沈澱する。原生成品はそれから、ヘキサン (750ml) / エチレン (500ml) によって希釈し、10°Cで一晩放置する。この製品溶液を濾過して、トリエチルアミン塩化ヒドロをすべて除去する。ヘキサン/エチレン溶液を約30°Cの回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮して、この製品を分離する。アクリロイルエトキシ化されトリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシド (MG-20-ACR<sub>2</sub>TMS<sub>2</sub>)の産出量は、295g (理論上96%)である。

この製品は透明、黄色、油状の液体で、かすかにアクリル様の匂いがする。本製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法と薄層クロマトグラフ法を用い

る。

この製品は、アクリロイルエトキシ化されトリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシドにフォトイニシエーター (0.1重量% Darocure<sup>®</sup> 1173, EM Industries, Inc.)を追加し、製品とフォトイニシエーターの溶液を、0.010インチのギャップをつけた調節可能なフィルムキャストイングナイフによって、ガラス上で0.005インチのフィルムにキャストイングし、まだ濡れているフィ

ルムを強度のUV光線 (Fusion Systems Hバルブ) に約0.2秒露出することによって、透明、固体の重合体フィルムに変換することができる。

例8 グルコシド当たり平均約1個の重合可能なグループを持ち、アクリロイルエトキシ化されトリス (ジフェニルホスファチル) エトキシ化されたメチルグルコシドは、本発明によって次のように調製され重合化される。

MG-10 (250.0g, 0.245モル)、トリエチルアミン (204.5ml, Aldrich Chemical Co.)、ヒドロキノン (0.050g, Anachemia)、および乾燥したテトラヒドロフラン (1500ml) (THF) を、硫酸カルシウム乾燥チューブでキャップされた還流コンデンサー、温度計、追加漏斗、およびパドル型攪拌器の付属した丸底フラスコに入れる。THF 250ml) 内のジフェニルクロロリン酸 (197.5g, 0.75モル, Aldrich Chemical Co.) を、攪拌されているフ

ラスコの中の混合物に、1.5時間以上かけてゆっくりと加え、フラスコの内容物を、30℃までわずかに温める。大量の白色の沈澱物 (トリエチルアミン塩化ヒドロ) が、ほとんど即座に反応混合物の中に形成される。フラスコの内容物を、THFの還流温度まで3時間かけて加熱し、その後室温まで冷却する。

攪拌された溶液に、THF (150ml) 内の塩化アクリロイル (23.0g, 0.30モル, Aldrich Chemical Co.) を、2時間にわたって滴状追加により加えると、さらに沈澱物が生じる。この追加の間、攪拌された溶液の温度は、3℃から25℃の間にとどまる。さらに6時間、室温で攪拌を続ける。反応物は、それから、乾燥した大気の下で一晩保管される。

その後、漉過によって、THFとこの製品の溶液から、トリエチルアミン塩化ヒドロの沈澱物を除去する。この原生成品の溶液を、THFがそれ以上除去されなくなるまで、約35℃の回転フラッシュ蒸発器の中で濃縮する。原生成品はそれから、塩化メチレンによって希釈され、少量の0.01N HClによって何度か洗浄され、無水硫酸マグネシウムの上で乾燥され、基準アルミナカラムを通して漉過される。この塩化メチレン溶液を、約30℃の回転フラッシュ蒸発器の中で、それ以上溶媒が除去されなくなるまで濃縮して、この製品を分離する。アクリロイルエトキシ化されトリス (ジフェニルホスファチル)

エトキシ化されたメチルグルコシド [MG-10-ACR ( $\text{PO}_3\text{PH}_2$ )<sub>3</sub>] の産出量は、295g (理論上69%) である。

この製品は透明、黄色、油状の液体で、かすかにアクリル様の匂いがする。本製品が生成されたことを確かめるには、赤外線分光法と薄層クロマトグラフ法を用いる。

この製品は、アクリロイルエトキシ化されトリス (ジフェニルホスファチル) エトキシ化されたメチルグルコシドにフォトイニシエーター (0.1重量% Darocur<sup>®</sup>1173, EM Industries, Inc.) を追加し、製品とフォトイニシエーターの溶液を、0.010インチ (0.0254cm) のギャップをつけた調節可能なフィルムキャストイングナイフによって、ガラス上で0.005インチ (0.0127cm) のフィルムにキャストイングし、まだ濡れているフィルムを強度のUV光線 (Fusion Systems Hバルブ) に約0.2秒露出することによって、透明、固体の重合体フィルムに変換することができる。

**例9** さまざまなアルコキシル化合物ベースの電解質のイオン伝導率の決定。

エトキシ化されたグルコシドまたは他のアルコキシル化された化合物とリチウム塩を含む電解質溶液を、目的の化合物に重量比10%のリチウム過塩素酸塩を融解させて得た。電解質溶液のイオン伝導率が、室温で、様々な電解質化合物について測定され、その結果が表1に報

告されている。これらのすべての化合物のイオン伝導率が、室温においても、大部分の応用例に対して十分であることに注意されたい。水酸末端グループがあるために、官能化されないアルコキシル化合物ベースの電解質は、リチウムのようなアルカリ金属電極と共に用いるのに適していない。しかし、測定されたイオン伝導率によれば、これらの化合物の誘導体はすべて、本発明によって使用するための官能化が可能である。

表1 官能化されていないアルコキシル化合物ベース  
の電解質のイオン伝導率

アルコキシル化合物 (% Li 塩)	伝導率 (S/cm)
PPG-10 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1 \times 10^{-6}$
PPG-20 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$8 \times 10^{-5}$
MG-10 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1.5 \times 10^{-5}$
MG-20 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$8 \times 10^{-4}$
Sorbeth-20 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1.0 \times 10^{-4}$
Sorbeth-40 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1.3 \times 10^{-4}$
Glycereth-26 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1.1 \times 10^{-4}$
Glycereth-7 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$1.3 \times 10^{-4}$
Glycereth-35 (10% LiClO <sub>4</sub> )	$8.7 \times 10^{-5}$

例10 官能化されたメチルグルコシドベースの電解質のイオン伝導率の決定。  
例2で説明されたトリメチルシリルエトキシ化されたメチルグルコシドMG-20-TMS<sub>4</sub>

と、重量比10%のリチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド（LiTFSM）を含む電解溶液を準備した。また、例1で説明されたアセチルエトキシ化されたメチルグルコシドMG-20-ACETYL<sub>4</sub>と、重量比10%のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を含む電解溶液を準備した。イオン伝導率は、温度に対する反応が測定され、その結果が表2に報告されている。これらの、官能化されエトキシ化されたメチルグルコシドベースの電解質は、室温においても、大部分の応用例に適している。電気化学装置には、限界イオン伝導率 $10^{-5}$ S/cmが必要であると考えられている。好都合なことには、官能化された誘導体、MG-20-TMS<sub>4</sub>とMG-20-ACETYL<sub>4</sub>は、リチウム電極環境において使用可能である。



表2 官能化されエトキシ化されたメチルグルコシドベースの電解質のイオン伝導率

	伝導率 (S/cm)	
	T = 25°C	T = 100°C
MG-20-ACETYL <sub>4</sub> , LiTFSI (重量比10%)	$1.3 \times 10^{-4}$	-----
MG-20-TMS <sub>4</sub> , LiTFSM (重量比10%)	$4 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-4}$

例11 MG-20-TMS<sub>4</sub>ベースの電解質の電気化学的安定性の決定。

以下の電気化学セル配置に、例10で説明されたMG-20-TMS<sub>4</sub>ベースの電解質溶液を使った：

Li/MG-20-TMS<sub>4</sub>, LiTFSM (重量比10%) / A1 電解質の電気化学的安定性ウィンドウの範囲を調べるために、このセルを環状ボルタンメトリーによってテストした (0-5 Voltv. リチウム、10mV/秒、100°C)。図1に示されているように、この電気化学的安定性ウィンドウは、温度を高くしたときでも4.5 Vを超えた。

例12 固体重合体電解質のイオン伝導率の決定。

可塑剤として機能するMG-20-TMS<sub>4</sub> (例2参照) を重量比75%、重合可能なモノマーとして機能するMG-20-TMS<sub>2</sub>ACR<sub>2</sub> (例7参照) を重量比10%、ポリエチレングリコールジアクリル (PEGDA) を重量比5%、およびTFSIを重量比10%用いて、固体重合体電解質前駆物質溶液を準備した。そこに少量のフォトリソエタートDarocure<sup>®</sup>1173を加えた。この溶液をアルミニウムホイルにコーティングして、UV放射線源に露出した。こうして固体重合体膜が得られる。この膜のイオン伝導率は、25°Cで $5.5 \times 10^{-5}$  S/cm、100°Cで $4.3 \times 10^{-4}$  S/cmである。

例13 ゲル重合体電解質のイオン伝導率の決定。

可塑剤として機能するMG-20-TMS<sub>4</sub> (例2参照) を重量比55%、重合可能なモノマーとして機能するMG-20-TMS<sub>2</sub>ACR<sub>2</sub> (例7参照) を重量比10%、

## PEGDAを重量

比5%、炭酸エチレン(EC)を重量比20%、およびLiTFSIを重量比10%用いて、固体重合体電解質前駆物質溶液を準備した。そこに少量のフォトイニシエーターDarocure<sup>®</sup>1173を加えた。この溶液をアルミニウムホイルにコーティングして、UV放射線源に露出した。こうして固体重合体膜が得られる。この膜のイオン伝導率は25°Cで $3.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、100°Cで $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ である。

## 例14 合成電極の調製。

LiCoO<sub>2</sub>を18g、カーボンブラックを4g、固体重合体電解質前駆物質を18g(その内訳はMG-20-TMS<sub>4</sub>(例2参照)4g、MG-20-TMS<sub>2</sub>ACR<sub>2</sub>(例5参照)9g、TMPEOTAトリメチルプロパンエトキシ化トリアクリル)4g、およびPEO1g)ならびに少量のt-ブチルペロクトエート(t-butyl proctoate)(Lucidol)を使つて、充電可能リチウム電池に用いられる合成電極を準備した。合成陰極の形成物をアルミニウムホイルにコーティングして、約2時間、80°Cで熱的に硬化させた。熱的处理が可能なのは、揮発性可塑剤が含まれていないからである。固体重合体電極合成陰極は、良好な電気伝導性ならびに電気化学性能を持つ自立薄膜を形成した。

例15 電気化学セルのLIAI陽極サイクリングの実施。例10で説明された電解質を用いて、次の電気化学セルを構成した：

Li/MG-20-TMS<sub>4</sub>, LiTFSM(重量比10%)/Al-LiAlこのセルを、95°Cに保ち、50マイクロアンペア/cm<sup>2</sup>でサイクリングを行なった。LiAl電極のLiサイクリング効率は、50サイクル後に99%以上であった。

例16 MG-20-塩のイオン伝導率の決定。N-メチルピロリドン内に、さまざまな濃度でLiTFSIまたはMG-20-Naを融解して、電解質溶液を準備する。次の表にイオン伝導率をまとめる。マクロイオンMG-20-Naの伝導率は、TFSIの伝導率に近く、さらに陰イオンが大型であるために、溶液内での陰イオンの可動性が減少するという利点も合わせ持つ。

表3 イオン性塩溶解液のイオン伝導率比較

温度 (°C)	LiTFSI-NMP (S/cm)		MG-20-Na-NMP (S/cm)	
	重量比1%	重量比5%	重量比1%	重量比5%
25	$1.6 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$
65	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$
100	$3.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$9.4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$

【図 1】

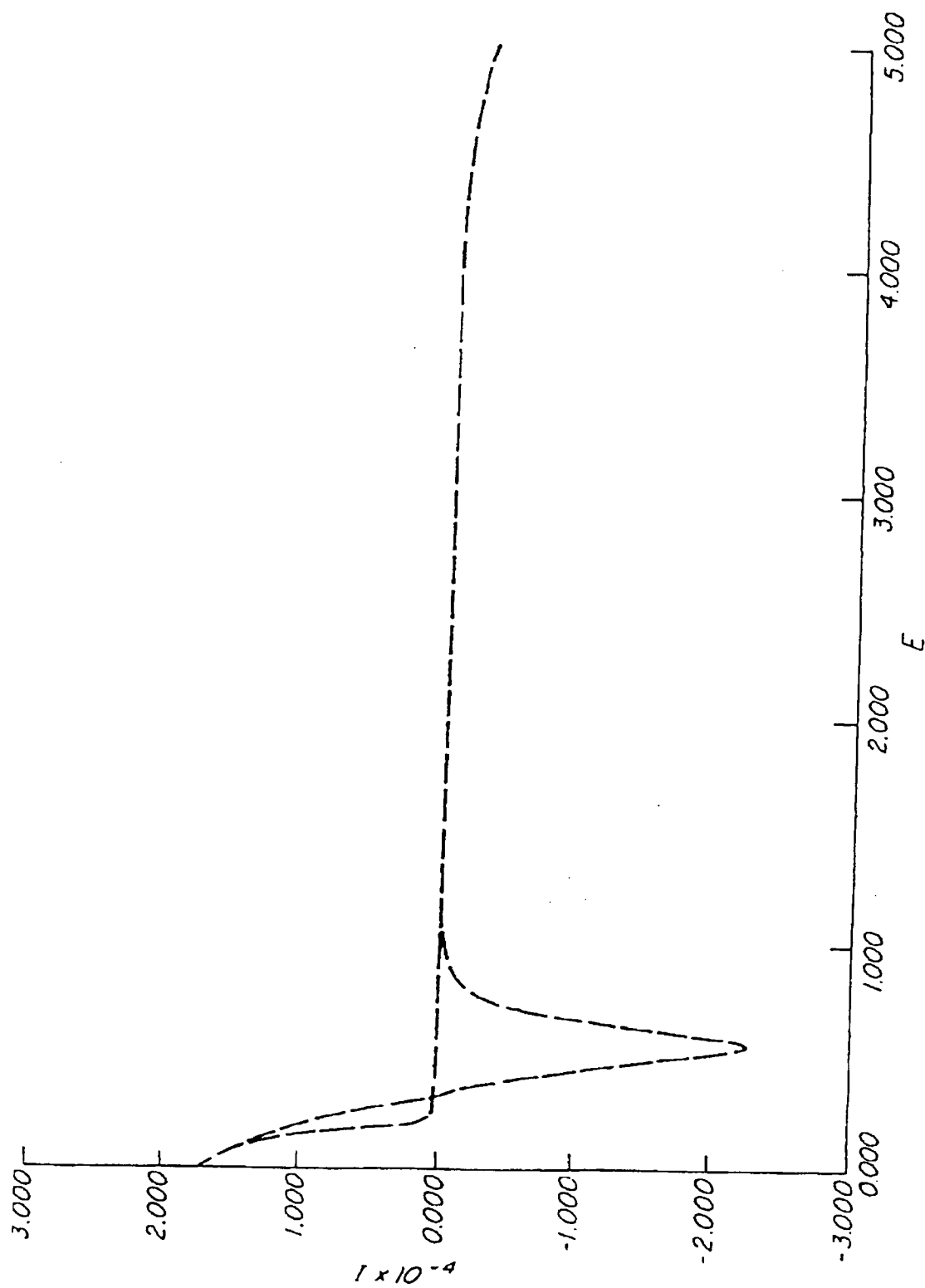


FIG. 1

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年1月9日

【補正内容】

請求の範囲

1. 電解質に用いられる化合物で、次の成分から構成されるもの：

1 から10個の反復ユニット、 $C, X_z$ 、から成る環状または多環の骨格基質で、上記の反復ユニットは $y$ 個の炭素原子と $z$ 個のヘテロ原子、 $X$ 、から成り、 $y$ の値は4、5、または6、 $z$ の値は0、1、または2であって、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、

上記の反復ユニット、 $C, X_z$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_m O (CHR_1 CHR_1 O)_n Y$  で表される、4個から6個のペンダントグループによって置換されるが、上記のペンダントグループはその大部分に少なくとも2個のOが含まれるように選ばれ、さらに、

$m$ は0または1、

$n$ は0から25の範囲にあり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、上記の $R_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは官能基であり、それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のそれぞれのYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれるもので、上記のYの少なくとも

一つが、可塑作用剤とイオン物質から成るグループより選ばれるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、 $C_n$ アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸

のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるもの。

[請求項2と3は抹消してください。]

4. 請求項1の化合物で、上記の複素環式骨格基質が、環状エーテル、環状チオエーテル、ジオキサン、トリオキサン、ジチアン、およびトリチアンから成るグループより選ばれるもの。

6. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの上記の少なくとも一つの官能基、Y、が、重合化に際して固体重合体が形成されるような重合を可能とする官能基を持つもの。

7. 請求項1の化合物で、少なくとも一つのペンダント

グループが重合可能な官能基によって官能化され、少なくとももう一つのペンダントグループが可塑作用剤によって官能化され、さらに少なくとももう一つの別のペンダントグループがイオン物質によって官能化されるように、上記ペンダントグループが選択されたもの。

8. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの上記の少なくとも一つの官能基、Y、が可塑作用剤を含み、それによって上記の化合物が可塑化特性を発揮するもの。

9. 請求項1の化合物で、ペンダントグループの上記の少なくとも一つの官能基、Y、がイオン物質を含み、それによって上記の化合物がマクロイオンとして機能するもの。

10. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

請求項6の化合物の重合化によって形成された重合物。

11. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

請求項7の化合物の重合化によって形成された重合物。

12. 請求項10の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

次の成分を含む化合物を含む可塑剤：

1 から10個の反復ユニット、 $C_xX_z$ 、から成る環状または多環の骨格基質で、上記の反復ユニットは  $y$  個の炭素原子と  $z$  個のヘテロ原子、 $X$ 、から成り、 $y$  の値は4、5、または6、 $z$  の値は0、1、または2であって、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、

上記の反復ユニット、 $C_xX_z$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_mO(CHR_1CHR_1O)_nY$  で表される、4個から6個のペンダントグループによって置換されるが、上記のペンダントグループはその大部分に少なくとも2個のOが含まれるように選ばれ、さらに、

$m$  は0または1、

$n$  は0から25の範囲にあり、

それぞれの  $R_1$  は他の  $R_1$  と同じでも異なってもよく、上記の  $R_1$  は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のそれぞれのYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤は、トリアルキルシリル、 $C_n$ アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質は、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるものであり、上記のペンダントグループの上記の官能基、Y、は、各々が可塑作用剤であるもの。

13. 請求項11の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

次の成分を含む化合物を含む可塑剤:

1 から10個の反復ユニット、 $C, X_z$ 、から成る環状または多環の骨格基質で、上記の反復ユニットは  $y$  個の炭素原子と  $z$  個のヘテロ原子、 $X$ 、から成り、 $y$  の値は4、5、または6、 $z$  の値は0、1、または2であって、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、

上記の反復ユニット、 $C, X_z$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_m O (CHR_1 CHR_1 O)_n Y$  で表される、4個から6個のペンダントグループによって置換されるが、上記のペンダントグループはその大部分に少なくとも2個のOが含まれるように選ばれ、さらに、

$m$  は0または1、

$n$  は0から25の範囲にあり、

それぞれの  $R_1$  は他の  $R_1$  と同じでも異なってい

てもよく、上記の  $R_1$  は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のそれぞれのYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤は、トリアルキルシリル、 $C_n$  アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質は、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるものであり、上記のペンダントグループの上記の官能基、Y、は、各々可塑作用剤であるもの。

14. 電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；請求項1の化合物；および



非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物で、その非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混

合物が上記陽イオンを可溶化できるもの。

15. 電解質で、次の成分を含むもの：

請求項11の化合物から成るマクロイオン；および

非プロトン性溶剤またはその混合物で、その非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物が上記マクロイオンを可溶化できるもの。

16. 電解質内で用いられる、官能化されアルコキシ化された炭水化物化合物で、次の成分を含むもの：

ペントースとヘキソースの単糖類およびオリゴ糖類から成り、単糖ユニット当たり1個から5個の水酸グループを持つグループから選ばれた炭水化物で；

上記の水酸グループに、単糖ユニット当たり4個から150個のアルコキシグループがエーテル結合を通して接続されたもので；さらに、

上記の炭水化物の、各々のアルコキシ置換水酸グループの終端アルコキシグループが、重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれた官能基、Y、と共に官能化されるもので、上記のYの少なくとも一つが、可塑作用剤とイオン物質から成るグループより選ばれるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤が、トリアルキシル、 $C_n$ アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグ

ループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるもの。

20. 請求項16の化合物で、アルコキシ置換水酸グループの上記官能基、Y、の少なくとも一つが、重合化に際して固体重合体が形成されるような、重合化可能

の官能基を含むもの。

21. 請求項16の化合物で、少なくとも一つのアルコキシド置換水酸グループが重合可能な官能基によって官能化され、少なくとももう一つのアルコキシド置換水酸グループが可塑作用剤によって官能化され、さらに少なくとももう一つ別のアルコキシド置換水酸グループがイオン物質によって官能化されるように、上記アルコキシド置換水酸グループが官能化されたもの。

22. 請求項16の化合物で、アルコキシド置換水酸グループの上記官能基、Y、の少なくとも一つが可塑作用剤を含み、それによって上記の炭水化物が可塑化特性を発揮するもの。

23. 請求項16の化合物で、アルコキシド置換水酸グループの上記官能基、Y、の少なくとも一つがイオン物質を含み、それによって上記の炭水化物がマクロイオンとして機能するもの。

24. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

請求項20の炭水化物から構成される重合体。

25. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および 請求項21の炭水化物から構成される重合体。

26. 請求項24の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

ペントースとヘキソースの単糖類およびオリゴ糖類から成り、単糖ユニット当たり1個から5個の水酸グループを持つグループから選ばれた炭水化物を持つ上記の可塑剤で；

その中には、上記の水酸グループに、単糖ユニット当たり4個から150個のアルコキシグループがエーテル結合を通して接続されており；さらに、上記の炭水化物の、各々のアルコキシド置換水酸グループの各々の終端アルコキシルグループが、重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれた官能基、Y、と共に官能化されるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イ

ソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、 $C_n$ アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるものであり、上記のペンダントグループの上記の官能基、Y、は、各々が可塑作用剤であるもの。

27. 請求項25の電解質で、さらに次の成分を含むもの：

ペントースとヘキソースの単糖類およびオリゴ糖類から成り、単糖ユニット当たり1個から5個の水酸グループを持つグループから選ばれた炭水化物を持つ上記の可塑剤で；

その中には、上記の水酸グループに、単糖ユニット当たり4個から150個のアルコキシグループがエーテル結合を通して接続されており；さらに、上記の炭水化物の、各々のアルコキシド置換水酸グループの各々の終端アルコキシルグループが、重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれた官能基、Y、と共に官能化されるもので、その中で

(i) 上記の重合化可能な官能基はエポキシ、イソシアン酸塩、ハロシリルから成るグループより選ばれ；

(ii) 上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、 $C_n$ アルキル ( $n < 6$ )、アルキルニトリルから成るグループより選ばれ；

(iii) 上記のイオン物質が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるものであり、上記のペンダントグループの上記の官能基、Y、は、各々が可塑作用剤であるもの。

28. 電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン

；請求項16の化合物；および

非プロトン性溶剤または溶剤の非プロトン性混合物で、その非プロトン性溶剤または溶剤の非プロトン性混合物が上記陽イオンを可溶化できるもの。

29. 電解質で、次の成分を含むもの：

請求項23の化合物から成るマクロイオン；および

非プロトン性溶剤または溶剤の非プロトン性混合物で、その非プロトン性溶剤または溶剤の非プロトン性混合物が上記マクロイオンを可溶化できるもの。

30. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループ

より選択された陽イオン；

1 から20個の反復ユニット、 $C_iX_j$ 、を持つ線状骨格基質から成る化合物によって構成される重合体で、上記の反復ユニットは、 $i$  個の炭素原子と  $j$  個のヘテロ原子、 $X$ 、を持つ飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質から選ばれた化合物より誘導されたもので、 $i$  の値は1から6、 $j$  の値は0から3の範囲にあり、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれたもの；

上記の反復ユニット、 $C_iX_j$ 、はさらに、式  $(CHR_i)_mQ(CHR_iCHR_iQ)_nY$  で表される、1 個から6 個のペンダントグループによって置換され、上記ペンダントグループの大部分には少なくとも2 個のQが含まれるように選択されるもので；

$m$  は0 または1、

$n$  は0 から25の範囲にあり、

$Q$  はO、S、 $NR_i$ から成るグループより選ばれた、アルカリ金属溶媒物質であり、

それぞれの $R_i$ は他の $R_i$ と同じでも異なってもよく、 $R_i$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1 個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基であ

って、

一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基であり、もう一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基以外の官能基であり、上記の重合体は、上記の重合化可能な官能基の官能化によって生成されるもの。

31. 固体重合体電解質で、次の成分を含むもの：

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；

1 から10個の反復ユニット、 $\text{CaXb}$ 、を持つ骨格基質から成る化合物によって構成される重合体で、この反復ユニットは、飽和および不飽和の環状および複素環式物質と線状飽和および不飽和のアルキルおよびアルケニル物質で、 $a$  個の炭素原子と $b$ 個のヘテロ原子、 $X$ 、を持ち、 $a$  の値は1 から8、 $b$  の値は0 から4 の範囲にあるようなグループから選ばれた化合物より誘導されたもので、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、少なくとも一つの反復ユニットは環状物質を含むもの；

反復ユニット、 $\text{CaXb}$ はさらに、式  $(\text{CHR}_1)_m\text{Q}(\text{CHR}_1\text{CHR}_1\text{Q})_n$  Yで表される、1 個から6 個のペンダントグループによって置換され、上記ペンダントグループの大部分には少なくとも2 個のQが含まれるもので；

$m$ は0 または1、

$n$ は0 から25の範囲にあり、

QはO、S、 $\text{NR}_1$ から成るグループより選ばれた、アルカリ金属溶媒物質であり、

それぞれの $\text{R}_1$ は他の $\text{R}_1$ と同じでも異なってもよく、この $\text{R}_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1 個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、このYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれる官能基であつ

て、一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基であり、もう一つのペンダントグループの少なくとも一つのYは重合化可能な官能基以外の官能基であり、上記の重合体は、上記の重合化可能な官能基の官能化によって生成されるもの。

32. 請求項30または31の電解質で、上記の重合可能な官能基が、エポキシ、アルケニル、ハロシリル、イソシアン酸塩、アクリル、メタクリル酸塩、シンナマー、フマラーテ、およびマレイン酸から成るグループより選ばれるもの。

33. 請求項30または31の電解質で、上記の可塑作用剤が、トリアルキルシリル、アルキル、アルキルニトリル、リン酸エステル、ホスフィン酸エステル、および飽和エステルから成るグループより選ばれるもの。

34. 請求項30または31の電解質で、上記のイオン物質

が、アルカリ金属アルコキシド、カルボキシル酸のアルカリ金属塩、およびスルホン酸のアルカリ金属塩から成るグループより選ばれるもの。

35. 請求項30または31の電解質で、上記化合物が複数のペンダントグループを含み、少なくとも一つのペンダントグループが重合可能な官能基によって官能化され、少なくとももう一つのペンダントグループが可塑作用剤によって官能化され、さらに少なくとももう一つの別のペンダントグループがイオン物質によって官能化されるもの。

36. 請求項10、11、14、24、25、28、30または31の電解質で、上記の陽イオンが、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ およびこれらの混合物から成るグループより選ばれるアルカリ金属塩から得られるもの。

37. 請求項10、11、14、24、25、28、30または31の電解質で、上記の官能基、Y、の少なくとも一つが、上記の陽イオンを含むイオン物質を含むもの。

38. 請求項30または31の電解質で、さらに次のものを含むもの：

上記の化合物を含む可塑剤で、

その中で上記ペンダントグループの上記の官能基、

Y、の各々が可塑作用剤を含むもの。

39. 電気化学装置で、次のものを含むもの：

陰性電極；および

請求項10、11、12、13、14、15、24、25、26、27、2829、30または31のいずれかの電解質によって、上記の陰性電極より分離された陽性電極。

40. 合成電極で、次のものを含むもの：

電気化学的に活性な物質；

オプションとして電子的に伝導性のある添加剤；および請求項6、7、16または21のいずれかの化合物。

41. 電気化学装置で、次のものを含むもの：

陰性電極；および

次の成分を含む電解質によって、上記の陰性電極より分離された陽性電極：

次のものを含む化合物：

1 から10個の反復ユニット、 $C_xX_z$ 、から成る環状または多環の骨格基質で、上記の反復ユニットは  $y$  個の炭素原子と  $z$  個のヘテロ原子、 $X$ 、から成り、 $y$  の値は4、5、または6、 $z$  の値は0、1、または2であって、上記のヘテロ原子はO、S、Nから成るグループより選ばれ、

上記の反復ユニット、 $C_xX_z$ 、はさらに、式  $(CHR_1)_mO(CHR_1CHR_1O)_nY$  で表される、4 個から 6 個

のペンダントグループによって置換されるが、上記のペンダントグループはその大部分に少なくとも2個のOが含まれるように選ばれ、さらに、

$m$  は0または1、

$n$  は0から25の範囲にあり、

それぞれの $R_1$ は他の $R_1$ と同じでも異なってもよく、上記の $R_1$ は、H、アルキル、アリル基、アルケニル基から成り、1 個から18個の炭素原子とYを持つグループより選ばれ、

それぞれのYは官能基であり、それぞれのYは他のYと同じでも異なってもよく、上記のそれぞれのYは重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性

物質から成るグループより選ばれるもので、上記のYの少なくとも一つが、可塑作用剤とイオン物質から成るグループより選ばれるもの；

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物で、その非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物が上記陽イオンを可溶化できるもの。

42. 電気化学装置で、次のものを含むもの：

陰性電極；および

次の成分を含む電解質によって、上記の陰性電極より分離された陽性電極：

次のものを含む、官能化され、アルコキシ化された炭水化物の化合物：

ペントースとヘキソースの単糖類およびオリゴ糖類から成り、単糖ユニット当たり1個から5個の水酸グループを持つグループから選ばれた炭水化物；

上記の水酸グループに、単糖ユニット当たり4個から150個のアルコキシグループがエーテル結合を通して接続されたもので；さらに

上記の炭水化物の、各々のアルコキシ置換水酸グループの終端アルコキシグループが、重合可能な官能基、可塑作用剤、イオン性物質から成るグループより選ばれた官能基、Y、と共に官能化されるもので、上記Yの少なくとも一つが可塑作用剤とイオン物質から成るグループより選ばれるもの；

アルカリ金属とアルカリ土類元素から成るグループより選択された陽イオン；および

非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物で、その非プロトン性溶剤または非プロトン性溶剤の混合物が上記陽イオンを可溶化できるもの。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Int. Application No. PCT/US 93/12458
IPC 5	C07H15/08 C08F20/28	C07H15/10 C08F8/42
	H01M6/18	H01M10/40 H01M8/10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 5 C07H H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 425 255 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 2 May 1991 see page 3, line 15 - line 33 ---	1,10,16, 24,30
X	EP,A,0 394 496 (NIPPON FINE CHEMICAL CO LTD) 31 October 1990 see claims ---	1,2,6, 16,17,20
X	EP,A,0 504 410 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD) 23 September 1992 see claims ---	1,3,16, 18
X	WO,A,88 01640 (A.E.STALEY MANUFACTURING) 10 March 1988 see claims ---	1,3,16, 18,19
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 June 1994		14.06.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2340, Tlx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Day, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 93/12458

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 415 636 (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) 6 March 1991 see claims & US,A,5 059 443 cited in the application ---	1,16,18, 22
X	EP,A,0 507 004 (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH) 7 October 1992 ---	1,3,5, 16,18,19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 375 (E-1114) 20 September 1991 & JP,A,03 149 705 (FUJI PHOTO FILM KK) 26 June 1991 see abstract ---	1,10,24, 25,30, 31,36, 39,40
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 390 (E-1118) 3 October 1991 & JP,A,03 156 803 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 4 July 1991 see abstract ---	1
A	US,A,4 654 279 (BAUER B. ET AL) 31 March 1987 see the whole document ---	1
P,X	WO,A,93 16108 (INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE) 19 August 1993 see claims; examples -----	1,16,24, 39,40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/US 93/12458

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0425255	02-05-91	CA-A- 2028579	27-04-91
		JP-A- 3200864	02-09-91
		US-A- 5098589	24-03-92
		JP-A- 3200865	02-09-91
EP-A-0394496	31-10-90	WO-A- 9004598	03-05-90
		JP-A- 2275892	09-11-90
		US-A- 5164492	17-11-92
		US-A- 5173554	22-12-92
		JP-A- 3188870	16-08-91
EP-A-0504410	23-09-92	JP-A- 5032688	09-02-93
		JP-A- 4136031	11-05-92
		JP-A- 4139154	13-05-92
		JP-A- 4142330	15-05-92
		WO-A- 9205140	02-04-92
		JP-A- 5032588	09-02-93
		US-A- 5294356	15-03-94
		CN-A- 1060478	22-04-92
WO-A-8801640	10-03-88	US-A- 4806275	21-02-89
		EP-A- 0280715	07-09-88
EP-A-0415636	06-03-91	US-A- 5059443	22-10-91
		CA-A- 2022014	01-03-91
US-A-5059443	22-10-91	CA-A- 2022014	01-03-91
		EP-A- 0415636	06-03-91
EP-A-0507004	07-10-92	DE-A- 4110852	08-10-92
		US-A- 5246695	21-09-93
US-A-4654279	31-03-87	NONE	
WO-A-9316108	19-08-93	FR-A- 2687405	20-08-93

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 71/02	L Q E	9272-4 J	
H 0 1 M 4/02	C	9351-4 K	
6/18	E	9351-4 K	
10/40	A	7738-4 K	
// H 0 1 G 9/035			
9/038			
H 0 1 M 8/02		9444-4 K	

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, KR, RU

(72) 発明者 パウエル、ジョン・アール  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01803、  
 バーリントン、ビーコン・ヴィレッジ、  
 26、アパートメント 1 シー

(72) 発明者 ヴァン・バレン、マーティン・エフ  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01824、  
 チェルムスフォード、ジョナサン・レーン